

☐ In my patents list | Print

## METHOD FOR PRODUCING TITANIUM

## Bibliographic data

Mosaics

Original document

INPADOC legal status

Publication number: JP2001279345 (A)

Publication date: 2001-10-10

Inventor(s): NAKAHARA NAOFUMI; YAMAGUCHI MASANORI

Applicant(s): TOHO TITANIUM CO LTD

Classification:

- international: C22B34/12; C22B9/04; C22B9/22; C22B34/00; C22B9/00;  
C22B9/16; (IPC1-7): C22B34/12; C22B9/04; C22B9/22

- European:


Application number: JP20000093558 20000330

Priority number(s): JP20000093558 20000330

View INPADOC patent family

View list of citing documents

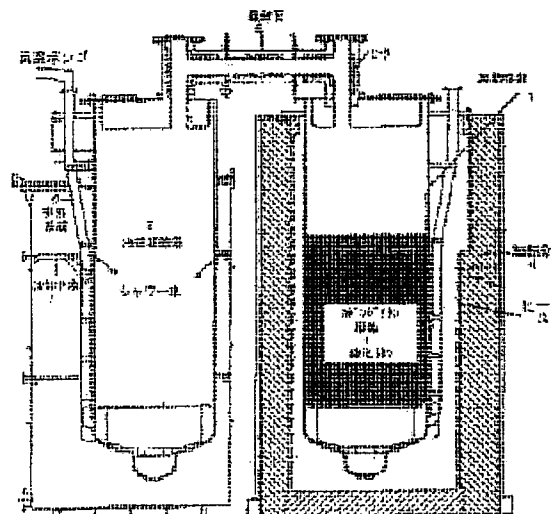
Also published as:

 JP3671133 (B2)

Report a data error here

## Abstract of JP 2001279345 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing titanium of high grade and stable quality extremely small in the content of impurities such as chlorine and magnesium by which the content of oxygen in titanium can stably be controlled, and additionally, impurities in sponge titanium can efficiently be separated.; SOLUTION: In this method for producing titanium, sponge titanium powder (preferably, sponge titanium powder for reseparation) with the average particle size of 1 to 50 mm and titanium oxide powder are mixed, and the powdery mixture is subjected to heating treatment under the reduced pressure in a heating vessel 1 to produce titanium oxide powder-sintered sponge titanium powder in which the titanium oxide powder particles are sintered around the sponge titanium powder particles, and, after that, the titanium oxide powder-sintered sponge titanium powder is dissolved to produce titanium in which the content of oxygen is controlled. In the case of sponge titanium powder for reseparation, impurities are efficiently separated and removed into a cooling condenser 2.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-279345  
(P2001-279345A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース (参考)
C 2 2 B 34/12	1 0 3	C 2 2 B 34/12	1 0 3 4 K 0 0 1
9/04		9/04	
9/22		9/22	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-93558(P2000-93558)

(22) 出願日 平成12年3月30日(2000.3.30)

(71) 出願人 39000/277

東邦チタニウム株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号

(72) 発明者 中原 直文

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号東

邦チタニウム株式会社内

(72) 発明者 山口 雅憲

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号東

邦チタニウム株式会社内

(74) 代理人 10006/817

弁理士 倉内 基弘 (外1名)

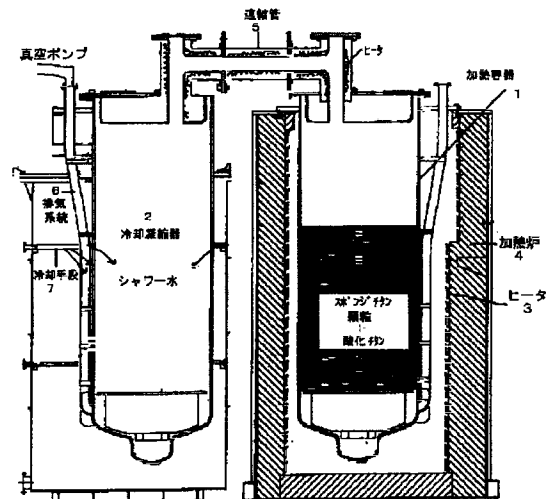
Fターム(参考) 4K001 AA27 BA23 DA11 FA13 JA02

(54) 【発明の名称】 チタンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 チタン中の酸素含有量を安定して調整でき、加えてスポンジチタン中の不純物を効率よく分離でき、塩素やマグネシウム等の不純物が極めて少ない高品位でありかつ品質の安定したチタン製造方法の提供。

【解決手段】 平均粒径1～50mmのスポンジチタン粉末(好ましくは再分離用スポンジチタン粉末)と酸化チタン粉末とを混合し、減圧下で加熱容器1において加熱処理して、酸化チタン粉末粒子がスポンジチタン粉末粒子周囲に焼結した、酸化チタン粉末焼結スポンジチタン粉末を生成した後、該酸化チタン粉末焼結スポンジチタン粉末を溶解して、酸素含有量を調整したチタンを製造することを特徴とするチタンの製造方法。再分離用スポンジチタン粉末の場合、不純物が冷却凝縮器2に効率よく分離・除去される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径1～50mmのスポンジチタン粉末と酸化チタン粉末とを混合し、減圧下で加熱処理して、酸化チタン粉末粒子がスポンジチタン粉末粒子周囲に焼結した、酸化チタン粉末焼結スポンジチタン粉末を生成した後、該酸化チタン粉末焼結スポンジチタン粉末を溶解して、酸素含有量を調整したチタンを製造することを特徴とするチタンの製造方法。

【請求項2】 前記スポンジチタン粉末が四塩化チタンを金属マグネシウムで還元して生成させた塊状スポンジチタンを平均粒径1～50mmの顆粒に調整した再分離用スポンジチタン粉末であることを特徴とする請求項1に記載のチタンの製造方法。

【請求項3】 前記酸化チタン粉末に含まれるFe、Al、SiおよびNaが各々20ppm未満でありかつClが500ppm未満であることを特徴とする請求項1乃至2に記載のチタンの製造方法。

【請求項4】 前記酸化チタン粉末粒子がスポンジチタン粉末粒子周囲に焼結した酸化チタン粉末焼結スポンジチタン粉末を容器内に充填し、次いで容器内をアルゴンガスに置換した後、減圧雰囲気下で加熱処理することを特徴とする請求項1乃至2に記載のチタンの製造方法。

【請求項5】 前記加熱処理の温度が600～1100℃にあることを特徴とする請求項1乃至2に記載のチタンの製造方法。

【請求項6】 前記溶解が電子ビーム溶解により実施されることを特徴とする請求項1乃至2に記載のチタンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン中の酸素含有量を安定して調整することのできるチタンの製造方法に関するものであり、特に酸素含有量を安定して調整し、且つスポンジチタン中の不純物の分離を効率よく行い、塩素やマグネシウム等の不純物が極めて少ない高品位でありかつ品質の安定したチタンインゴットを得るためのチタンの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属チタンは、耐食性などの優位性から幅広い用途の材料として用いられている。特に航空機用の材料に用いられる金属チタンは、安全性の面で高品質でかつ安定した品質が求められる。また、近年のVLSIに代表される半導体工業の急速な進歩のなかで、例えば、16～64MビットDRAM等のSi MOS (Metal Oxide Semiconductor) メモリ等の半導体素子やバリヤ材などに用いられるスパッタリング用チタンターゲットには、特に極めて高い純度のものが要求される。

【0003】一般に金属チタンの品質を安定させるため、チタン中に含まれる酸素や鉄など成分を調整してい

る。例えば、強度アップを図って酸素含有量を高めることが行われている。酸素含有量については、スポンジチタンなどの顆粒状やチップ状の溶解原料を溶解して一旦ブリケットやロッドなどに成形する必要がある場合には、酸化チタンなどの含酸素副原料を混合し溶解する。しかしながら、ブリケットやロッドなどの成形を必要としないハース溶解でインゴットを製造する場合のような電子ビーム溶解方法では、スポンジチタンなどの顆粒状やチップ状の溶解チタン原料と酸化チタン粉末などを単に混合し溶解に供している。即ち、図3に示すように、上部に電子ビーム銃Gを装備しそして水冷銅モールドMを内部に納置した電子ビーム溶解炉Fにおいて、ホッパHから電子銃の下方で且つモールドの上端近くまで伸延する水平コンベアCを通してスポンジチタン粒が供給され、スポンジチタンは先頭から次々と電子ビームにより溶解されてモールド中に落下して上端部にチタンプールを形成しつつ冷却されてインゴットを形成する。その際、酸化チタンは、例えばホッパ内にスポンジチタンと一緒に供給される。丸印で拡大して示すように、スポンジチタン粒子は酸化チタン粉末によりまぶされたような状態でホッパ内に貯蔵され、水平コンベアにより搬送され、両者はコンベア先頭部で電子ビームにより溶解される。しかしながら、この方法では、溶解中に酸化チタンなどの粉末状の含酸素副原料が電子ビームの衝撃作用により炉内に上向き矢印で示すように飛散したり、スポンジチタンに含酸素副原料が付着せずに分離してしまい、安定的に最終的なチタン中の酸素含有量を制御することは困難であった。チタンインゴット縦方向を通して酸素濃度分布の不均一が生じるなど不都合を生じた。

【0004】この問題を解決するために、例えば特開平1-156434号公報および特開平1-156435号公報では、電子ビーム溶解を行うに当たり、酸素あるいは鉄を含む溶液をチタン原料に浸漬法により予め付着させ、乾燥させて成分調整を行った後、溶解に供することによってチタンの成分調整を行う方法が開示されている。上記方法では、チタン中の酸素や鉄含有量を上昇させることは可能であるが、酸素や鉄の溶液にチタンを浸漬させ表面に付着させるだけため、チタン中に含有させる酸素や鉄の量は任意に制御できず、結果として所望の成分含有量にすることは困難であった。

【0005】一方、クロール法によるスポンジチタンの製造工程は、四塩化チタンと金属マグネシウムを高温で反応させ、塊状スポンジチタンと塩化マグネシウムを生成させる還元工程と、さらに、塩化マグネシウムと未反応の金属マグネシウムを、減圧下で高温加熱することにより蒸発させ、塊状スポンジチタンから分離し除去する分離工程から成る。

【0006】塊状スポンジチタンから塩化マグネシウムと未反応の金属マグネシウム蒸気を分離除去する工程は、その分離がなかなか難しいため、工夫を要する。そ

の方法として、例えば特開昭57-185940号公報には、下部を電熱炉内に挿入して設置される縦型の円筒状レトリートにおいて、その下部にチタンなどの生成金属、副生塩化物及び未反応還元剤金属を保持する還元反応容器を収容しそしてその上部に排気手段と下部からの気化物を凝固するための冷却手段を装備し、上部と下部との間に邪魔板を配置した真空分離装置が開示されている。邪魔板を介して上部と下部とを所定の温度に設定し、加熱部からの熱輻射による凝固物の落下を防止しつつ塊状スポンジチタンから塩化マグネシウムと未反応の金属マグネシウムを分離するものである。また特公平5-21970号公報には、減圧状態に保った空間内でマグネシウム及び塩化マグネシウムを気化し、この蒸気を冷却面で凝固させることによりチタンなどの耐火金属からマグネシウム及び塩化マグネシウムを分離する方法において、マグネシウムの分圧が低下する分離工程後半期に、上記冷却面を追加拡張し、除去効果を上昇させる方法が開示されている。

【0007】上記従来技術では、クロール法における分離工程において、分離する装置面での改良により分離の効率を向上させ、マグネシウム及び塩化マグネシウムを分離して生成した塊状スポンジチタンを精製している。これらの方法は生成した塊状スポンジチタンの周囲に存在する塩化マグネシウムや未反応の金属マグネシウムの分離除去においては効果を挙げているが、生成した塊状スポンジチタンの内部に存在する塩化マグネシウムや未反応の金属マグネシウムは、スポンジチタン中の網目状の細孔内部に残留してしまい、前記の分離装置あるいは分離方法では必ずしも十分に除去できないという問題があった。このように塊状スポンジチタン内部に塩化マグネシウムや未反応の金属マグネシウムが残留していると、高品質でかつ安定した品質の金属チタンが得られない。また、スポンジチタンはこれを溶解してチタン材として使用するが、塩化マグネシウムや金属マグネシウムが残留していると、例えば消耗電極法では溶解することは困難である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、一方でチタン中の酸素成分を安定的に制御するチタンの製造方法、特に、電子ビーム溶解法で酸素含有量を制御したチタンインゴットを製造する方法が望まれ、また他方でスポンジチタン中の残留塩化マグネシウムや金属マグネシウムを効率よく分離・除去し、高品位の安定した品質のチタンを製造する方法が望まれていた。

【0009】従って、本発明の課題は、チタン中の酸素含有量を安定して調整してチタンを製造する方法、特にチタン中の酸素含有量を安定して調整しかつスポンジチタン中の不純物の分離を効率よく行い、塩素やマグネシウム等の不純物が極めて少ない高品位でありかつ品質の安定したチタンを得るための製造方法を提供することに

ある。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、ある程度の粒径に調整したスポンジチタン顆粒と酸化チタン粉末を混合し減圧下で加熱処理した後、溶解することにより、チタン中の酸素含有量を安定して調整でき、しかもスポンジチタン顆粒が不純物を多く含むものであっても、チタン中の不純物を効率よく分離でき、塩素やマグネシウム等の不純物が極めて少ない高品位でありかつ品質の安定したチタンが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】特に前記分離操作後のスポンジチタンを顆粒の状態に減圧下で加熱処理することによりスポンジチタン中の残留不純物を効率よく分離できる。これは、スポンジチタンをそのまま容器内で減圧下で加熱処理する「分離」工程の後に続いて行うことから「再分離」工程と呼ばれる。また、処理能率を向上するために、分離操作後のスポンジチタンの選択された部分のみを顆粒の状態に減圧下で加熱処理することは「選択再分離」と呼ばれる。この「再分離」工程と酸化チタン粉末添加工程を組み合わせることにより有益な結果が得られる。再分離用の顆粒状のスポンジチタン粉末と酸化チタン粉末との混合物を加熱処理することによって、スポンジチタンの再分離と併せて、酸化チタン粉末をスポンジチタン表面に焼結させ、酸化チタン中の酸素をスポンジチタンに浸透させることができ、電子ビーム溶解などの方法で溶解した場合、酸化チタン粉末の飛散を防止することができることが判明した。こうして、上述した再分離の困難さと添加した酸化チタンの溶解時の飛散という2つの問題を一挙に解決することができる。

【0012】すなわち、本発明のチタンの製造方法は、平均粒径1～50mmのスポンジチタン粉末と酸化チタン粉末とを混合し、減圧下で加熱処理して、酸化チタン粉末粒子がスポンジチタン粉末粒子周囲に焼結した酸化チタン粉末焼結スポンジチタン粉末を生成した後、該酸化チタン粉末焼結スポンジチタン粉末を溶解して酸素含有量を調整したチタンを製造することを特徴とする。

【0013】上記の通り、特に有益な態様として、前記スポンジチタン粉末が四塩化チタンを金属マグネシウムで還元して生成させた塊状スポンジチタンを平均粒径1～50mmの顆粒に調整した再分離用スポンジチタン粉末であることを特徴とする上記のチタンの製造方法が提供される。

【0014】好ましくは、前記酸化チタン粉末に含まれるFe、Al、SiおよびNaが各々20ppm未満でありかつClが500ppm未満であり、前記酸化チタン粉末粒子がスポンジチタン粉末粒子周囲に焼結した酸化チタン粉末焼結スポンジチタン粉末を容器内に充填し、次いで容器内をアルゴンガスに置換した後、真空雰

雰囲気下で加熱処理し、加熱処理の温度が600～1100℃にあり、そして溶解が電子ビーム溶解により実施される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明におけるスポンジチタンは、再分離を特に必要としないスポンジチタンおよび再分離を必要とするスポンジチタン両方を対象とするが、再分離を必要とするスポンジチタンを用いることが実益的である。

【0016】ここでは、後者を例にとって説明する。塊状のスポンジチタンは、加熱炉内に設置された反応容器にマグネシウム(Mg)を入れ、不活性ガスを導入しながら900℃前後の温度に加熱し、そこに四塩化チタン( $TiCl_4$ )を滴下し、熔融金属マグネシウムで還元する所謂クロール法により生成させる。これにより、塊状のスポンジチタンが生成される。そのバッチサイズは、設備規模、操業性等を考慮して、通常3トン/バッチ以上、好ましくは3～10トン/バッチである。反応容器内で塊状スポンジチタンを生成させた後、副成する塩化マグネシウム( $MgCl_2$ )および未反応の金属マグネシウム蒸気を反応容器から抜き出す。好ましくは、塊状スポンジチタンを容器から抜き出す前に、反応容器内を減圧、加熱し、生成塊状スポンジチタン中の塩化マグネシウム等を蒸発させ、除去する工程(分離工程と呼ばれる)が実施される。分離工程条件は次の通りである：

真空度： $10^{-2}$ ～ $10^{-4}$ Torr (通常 $10^{-3}$ Torr)

加熱温度：1000～1100℃ (通常1055℃)

加熱時間：バッチサイズによるが、50～10時間

分離工程は、塊状スポンジチタンを収納する反応容器に塩化マグネシウム等の捕集・回収のための冷却凝縮器(反応容器と同等もしくは類似の容器を使用できる)を並置して連結部を介して連通状態とし、凝縮器の下部を減圧系統に接続して、凝縮器の外表面を水冷することにより実施される。反応容器から抜き出された塩化マグネシウム蒸気等は水冷された凝縮器の内壁に凝固する。

【0017】その後、塊状スポンジチタンを常温まで冷却し、反応容器底部から挿入したパンチにより押し上げ、反応容器上端から取り出し、それを作業盤上で解砕することによって、塊状スポンジチタンを微細化し、平均粒径1～50mm、好ましくは3～25mm、より好ましくは4～19mmの顆粒に調整する。

【0018】前記微細化は、公知の方法により行うことができるが、通常塊状スポンジチタンを大型プレス切断機である程度の大きさの塊状物に切断し、次いでこの塊状物をジョークラッシャーあるいはダブルロールクラッシャー等の破砕機または破砕整粒機により最終的に上記平均粒径の範囲に調整する。

【0019】前記微細化は通常大気中で行われるが、大

気中の水分がスポンジチタン、スポンジチタン中の塩化マグネシウムあるいは未反応のマグネシウムと接触し、スポンジチタンが汚染される結果として、スポンジチタン中の酸素含有量が増加する傾向がある。これを防ぐために、本発明では、前記微細化する雰囲気湿度をコントロールして行うことも可能であり、例えば雰囲気中の絶対湿度を $10\text{ g-H}_2\text{O/m}^3$ 以下で行う。具体的には、微細化を行う環境の湿度を、エアーコンディショナーあるいは除湿機あるいは乾燥空気などで制御する。

【0020】塊状スポンジチタンをより微細化したほうが、後の減圧下での加熱処理で不純物は除去し易いが、平均粒径を1mmより小さくすると、逆に空気中の窒素、水分あるいは酸素と接触しスポンジチタンが窒素、酸素で汚染されてしまう。他方、平均粒径が50mmより大きい場合、後の減圧下での加熱処理の際、スポンジチタンが焼結凝集してしまい、加熱処理を行った容器からスポンジチタンを抜き出すことが困難となる。好ましくは3～25mm、より好ましくは4～19mmに整寸すると、操業性が安定し、一層効果的である。そうした理由で、塊状スポンジチタンは、平均粒径1～50mm範囲に微細化される。つまり、上記平均粒径の範囲に制御することにより、1) 窒素および酸素による汚染を最低限に抑え、2) 加熱処理した際、焼結による凝集を防ぎ、スポンジチタンを加熱容器から取り出しやすくするという効果が得られる。尚、スポンジチタンの最終製品の平均粒径は4～20mmであり、上記微細化の際、最終製品の粒径と同じ粒径に調整しておけば、加熱処理の後、再度解砕する必要がなくなり、工程が簡略化できる。

【0021】上述したように、塊状スポンジチタンを微細化し、平均粒径1～50mmの顆粒に調整する過程において、先ず大型プレス切断機である程度の大きさの塊状物に切断または解砕するが、この過程の後、塩化マグネシウムが含まれるスポンジチタンの塊状物を選択・採取してこの後の微細化工程で、この選択採取した部分のみ平均粒径を1～50mmに調整することも可能である。塩化マグネシウムが含まれるスポンジチタンの塊状物の選択方法としては、切断または解砕後のスポンジチタン表面の色相を目視等により選択する方法、また一部スポンジチタンをサンプリングしてその塩素含有率を測定し選択する方法が挙げられる。具体的には、四塩化チタンを金属マグネシウムで還元して生成させた3トン以上の塊状スポンジチタンを切断し解砕して10～100kgの塊状物とし、塩素含有率0.5重量%以上の塊状物を選択する。このようにある程度の大きさに調製した塊状スポンジチタンを、さらに解砕して平均粒径1～50mmの顆粒に調整する。本発明においては、製造されたスポンジチタン全量、上記の選択・採取された部分、もしくは選択・採取された以外の残りの部分いずれをも微細化したスポンジチタン粉末を対象とする。生成した

塊状スポンジチタンを減圧下で高温加熱することにより、そこから塩化マグネシウムと未反応の金属マグネシウムなどの不純物を蒸発させ分離・除去した後、解砕し、ある程度の粒径の顆粒に調整した後、全量もしくは不純物の多い部分を減圧下で加熱処理することにより（再分離）、不純物が効率的に分離除去でき、さらに解砕したことによる窒素等の汚染も抑えることができ、結果として酸素または窒素分の少ない高純度のスポンジチタンが効率よく製造できるのである。生成した塊状スポンジチタンは、塩化マグネシウムなどの不純物は、均一に分散しているわけではなく部分的に点在して含まれているため、上記のように不純物の含まれているまた比較的不純物の多い部分を選択・採取し、加熱処理を行う（選択再分離）ほうが効率的である。

【0022】次に本発明で用いられる酸化チタン粉末の粒径、比表面積などの粒子性状については、任意であるが、平均粒径は、好ましくは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、好ましくは $0.5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ である。スポンジチタン粒子周囲に均一に分散させその後の加熱処理で焼結するという点においては、粒径の小さい酸化チタン粉末が好ましいが、あまり微粒でもその取扱いが難しく、上記のような平均粒径の範囲が好ましい。

【0023】さらに、本発明で用いられる酸化チタンは、不純物として酸化チタン粉末中に含まれるFe、Al、SiおよびNaが各々20ppm未満、望ましくは10ppm未満、さらに望ましくは5ppm未満である。また、酸化チタン粉末中のClは500ppm未満、望ましくは300ppm未満、さらに望ましくは100ppm未満である。

【0024】本発明で用いられる酸化チタンは種々の方法によって製造し得るが、例えば（１）硫酸チタニル、硫酸チタンなどの含チタン溶液を加水分解させる方法、（２）チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物を加水分解させる方法、（３）三塩化チタンあるいは四塩化チタンなどのハロゲン化チタン水溶液を中和又は加水分解させる方法、（４）四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる気相法、あるいは（５）燃焼して水を生成する水素ガス等の可燃性ガスと酸素を燃焼バーナーに供給し火炎を形成し、この中に四塩化チタンを導入する火炎加水分解法などの方法が挙げられる。このうち、乾式法が低コストで、しかも所望の粒子特性を有する酸化チタン粉末が得られる点で好ましい。これらの酸化チタンの製造方法のなかでも、より高純度の酸化チタンまた低コストの酸化チタンを得る方法としては、

（４）の気相法、あるいは（５）の火炎加水分解法などの四塩化チタンを気相において酸化する方法（四塩化チタンの気相酸化法）が好ましく、液相法で得られる酸化

チタンのような不純物元素が混入また残留することがなく、酸化チタン以外の他成分を殆ど含有していない高純度の酸化チタン粉末であるので、金属チタン中に他の不純物を混入させることなく、高品位のチタンを得ることができる。こうした酸化チタンは、本件出願人から製造販売されており、例えば東邦チタニウム株式会社製高純度酸化チタンNSシリーズ、LSシリーズとして入手することができる。これらは電子分野に用いられ、上記不純物基準を満足する製品である。

【0025】次いで、上記の顆粒状のスポンジチタンと酸化チタン粉末を混合する。混合方法については、公知の粉体を混合する方法および装置が採用し得る。具体的にはロータリーミキサー、ラインミキサー、ナウターミキサーなどが挙げられる。また、顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末を混合する際、両者を少量ずつ分割あるいは連続して混合容器などに添加し混合することが望ましい。分割添加する場合、全体量を3回以上に分けて添加し混合することが望ましい。顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末を一括して接触、混合した場合、スポンジチタン中に酸化チタン粉末が偏在し、最終的に溶解した後、チタン溶解品中の酸素分布のばらつきの原因となる。

【0026】上記のように顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末を混合した後、該混合物を減圧下で加熱処理を行う。その際の条件は次の通りである：

真空度： $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ Torr}$ （通常 $10^{-3} \text{ Torr}$ ）

加熱温度： $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900 \sim 1050^\circ\text{C}$

加熱時間： $10 \sim 100$ 時間

【0027】このように、顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末の混合物を減圧下で加熱処理することによって、酸化チタン粉末をスポンジチタン表面に焼結させ、酸化チタン中の酸素をスポンジチタンに浸透させることができる。先に説明したように、顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末の混合物をそのまま、電子ビーム溶解などの方法で溶解した場合、酸化チタン粉末が溶解炉内で飛散してしまうが、本発明では、上記のように加熱処理によって酸化チタン粉末をスポンジチタン表面に焼結させるので、溶解中でも酸化チタン粉末が飛散することがない。従って、最終的な製品のチタンを所定の酸素含有量に制御する場合、このように溶解中の酸素のロスがまったくないので、原料であるスポンジチタン中の酸素含有量と成分調整する最終製品の酸素含有量にあわせて酸化チタン粉末を混合すればよく、ばらつきがなく安定して酸素含有量の制御が可能である。併せて顆粒状チタン粉末の（選択）再分離が進行する。

【0028】上記のように減圧下で加熱処理する前に、顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末の混合物を加熱容器に投入するが、そのままでは空気雰囲気であり、加

熱処理した際、空気中の酸素および窒素でスポンジチタンが汚染されるため、投入後、容器内をアルゴンガスで置換をすることが望ましい。さらに、スポンジチタンおよび加熱容器中の水分を除去するため、上記加熱処理の前に300～500℃程度の低温で処理することも好ましい態様の一つである。

【0029】上記加熱処理する際の設備は、図1に示すように、再分離用スポンジチタン顆粒および酸化チタン粉末を収納する加熱容器1と、スポンジチタン顆粒から蒸発分離された塩化マグネシウムなどの不純物をトラップする塩化マグネシウム回収冷却凝縮器2とから構成される。加熱容器1は内面にヒータ3を備える加熱炉4内に設置される。加熱容器1の蓋体は連結管5により塩化マグネシウム回収冷却凝縮器2に連結されている。冷却凝縮器2の底部は真空ポンプにつながる排気系統6に接続され、そしてその外壁は、冷却用のシャワー水を散布する冷却手段7により冷却されるようになっている。前記加熱容器の材質はステンレス鋼、炭素鋼、または外側がステンレス鋼で内側が炭素鋼あるいはチタンとしたクラッド鋼が用いられる。通常、該加熱容器は、四塩化チタンと金属マグネシウムを還元して塊状スポンジチタンを生成させた反応容器をそのまま用いることができる。また、この冷却凝縮器も、塊状スポンジチタン生成後の前記分離工程時のものを使用することができる。

【0030】また、上記のような既存の装置のほか、図2に示すように、本発明の方法に用いられる酸化チタンの添加焼結と併せて、再分離を行う真空分離装置10として加熱容器1上端の蓋体にフランジにより簡易に着脱可能でありそして冷却器を具備しかつ蒸発した不純物を効率的に捕集できる分離装置を用いることができる。加熱容器1は、再分離用スポンジチタン顆粒および酸化チタン粉末を収納する。真空分離装置は、冷却媒体を流通させるための冷却ジャケット11及び真空ポンプへ連結された吸引口12を有する冷却器13と、開口部を介して前記容器と連通する受け器14とを備え、前記冷却器は前記蓋体の前記加熱容器の外側にそして前記受け器は前記加熱容器の内部に設置され、前記冷却器と前記受け器を接続管15で連結した構成とする分離装置である。このような真空分離装置では、容器の内部に開口部を有する受け器を備えているため、再分離によって蒸発し、冷却器によって凝縮、析出した固体状あるいは液状の塩化マグネシウム等が受け器に回収され、加熱容器に戻らないような構造となっている。さらに、前記受け器には、前記加熱容器と連通する開口部より下部を遮熱板が配設するように構成されている。この遮熱板により、析出したものが、再度、気化することが防止され、塩化マグネシウム等の回収効率を高めることが可能となる。

【0031】このように、加熱容器に取り付けられて、冷却器と受け器を接続管で連結した着脱式の分離装置を用いることによって、容積効率を高めることが可能とな

り、酸化チタンの添加・焼結と併せて、効率的にそして簡便に再分離を行い、より純度の高いスポンジチタンとそこに焼結した酸化チタン混合物を製造することができる。しかも、本来の分離設備が再分離の処理から解放されて独立した操作を実施できることになり、分離工程における処理能力の低下を防止でき、結果としてスポンジチタンの生産効率を向上することが可能となる。この分離装置における冷却器の内容積は通常加熱容器の内容積の30%以下であり、好ましくは2～10%である。従来の分離装置は、加熱容器と冷却器の容積比がほぼ1:1であり（図1参照）、非常に大きい冷却能力を必要としていたが、このような分離装置では冷却器の容積が小さいため、効率よく冷却し、再分離と酸化チタンの添加焼結を好適に行うことが可能である。生成されたスポンジチタンのうち、不純物の再分離を特に必要とする部分のみを容積効率の高いしかも着脱式の凝縮冷却装置を使用して実施することにより最小限の冷却能力で最大限の分離効果をあげることが可能となる。全量処理の場合より、その分離効果は格段に高くなり、操作性は大幅に向上する。酸素含有量を変えた多品種のチタンを少量ずつ簡便迅速に製造することができる。

【0032】以上のように、減圧下での加熱処理した顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末の焼結混合物は、常温まで冷却し加熱容器から取り出す。その後、必要に応じて解砕される。

【0033】次いで、加熱処理した顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末の焼結混合物を溶解して最終的にチタンを得るが、溶解方法としては電子ビーム溶解あるいは真空アーク溶解などの方法が採用でき、本発明ではブリケットやロッドに溶解原料を成形する必要のないハース溶解による電子ビーム溶解においてチタンインゴットを製造するのに特に効果的である。酸化チタン粒子はスポンジチタン粒子周囲に焼結されているので、最初に述べた溶解に際しての酸化チタンの飛散の問題は排除される。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。

（実施例）還元反応容器内において四塩化チタンと熔融金属マグネシウムを還元反応し、8トンの塊状スポンジチタンを生成させた。この後、熔融塩化マグネシウムおよび未反応の熔融金属マグネシウム蒸気を抜き出し、その後 $10^{-3}$  Torrの減圧下、1055℃で80時間加熱処理を行い更に不純物を分離した。塊状スポンジチタンを還元反応容器から抜き出し、切断機にて約10kgの塊状に切断および解砕し、塩化マグネシウム含有量の多い塊状スポンジチタンのみを選択・採取した。その後、この選択・採取部分をジョークラッシャーにて解砕し平均粒径4～19mmの顆粒に調整した。

【0035】この顆粒状スポンジチタン2500kgと

平均粒径 $15\mu\text{m}$ の酸化チタン粉末 $40\text{kg}$ を3回に分けてラインミキサーに装入して、10分間混合した。尚、酸化チタン粉末としては、NS90（平均粒径 $10\sim 15\mu\text{m}$ ）を使用した。このようにして得られた顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末の混合物を、前記図1に示したような冷却凝縮装置を取り付けた加熱容器に充填した。その後、加熱容器内をアルゴンガスで置換し、次いで減圧下で $400^\circ\text{C}$ まで加熱し、50時間経過後再度アルゴンガスを装入した。その後、加熱容器内及び冷却凝縮装置内を減圧にし、 $700^\circ\text{C}$ で2時間、 $800^\circ\text{C}$ で2時間、 $900^\circ\text{C}$ で2時間、最後に $1000^\circ\text{C}$ に昇温し40時間減圧下での加熱処理を行った。加熱処理終了後、常温まで冷却した後、容器内の酸化チタン焼結スポンジチタン粉末塊を抜き出し解砕した。このスポンジチタン中の塩素含有量を電位差滴定法により測定し、その結果を表1に示した。

【0036】その後この酸化チタン焼結スポンジチタン $147\text{kg}$ を電子ビーム溶解にて、電子ビーム出力 $40$

$0\text{kW}$ 、平均溶解速度 $800\sim 900\text{kg/時間}$ で溶解し、長さ $2700\text{mm}$ 、 $660\text{mm}\times 1350\text{mm}$ 矩形断面の角形チタンインゴットを作製した。得られた、チタンインゴット中のトップ、ミドルおよびボトム（ここでトップはインゴット上端から下部に向かう $300\text{mm}$ の部分、ミドルはインゴットの中間部分、ボトムはインゴットの下端から上部に向かう $300\text{mm}$ の部分）の3箇所のサンプルを採取し、それぞれの酸素含有量を（測定方法）により測定し、インゴット内での酸素含有量のばらつきを評価した。さらに、上記のチタンインゴットの製造を3バッチ行い、各チタンインゴットの平均酸素含有量を測定した。これらの結果を表1に示した。

【0037】（比較例）実施例1において、顆粒状スポンジチタンと酸化チタン粉末を混合した後、減圧下で加熱処理しなかった以外は実施例1と同様に行った。この結果を表1に示した。

【0038】

【表1】

		実施例	比較例
スポンジチタン中の塩素含有率 (重量%)		0.07	0.51
目標酸素含有量 (重量%)		0.0675	0.0675
同一インゴット 内の3箇所の 酸素分析結果	平均酸素含有量 (重量%)	0.0650	0.0550
	標準偏差	0.0006	0.0140
3バッチの インゴットの 酸素分析結果	平均酸素含有量 (重量%)	0.0670	0.0525
	標準偏差	0.0034	0.0128

【0039】

【発明の効果】以上のように、本発明では、平均粒径 $1\sim 50\text{mm}$ の粒径に調整したスポンジチタンと酸化チタン粉末を混合し減圧下で加熱処理した後、溶解することにより、チタン中の酸素含有量を安定して調整でき、かつスポンジチタン中の不純物を効率よく分離でき、塩素やマグネシウム等の不純物が極めて少ない高品位でありかつ品質の安定したチタンが得られる。再分離と酸化チタンの添加焼結を好適に行うことが可能である。溶解時の酸化チタンの飛散の問題が生じない。酸素含有量を変えた多品種のチタンを所望量づつ簡便迅速に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】加熱容器および冷却凝縮装置の構成図である。

【図2】着脱式の別の冷却凝縮装置を備えた加熱容器を示す構成図である。

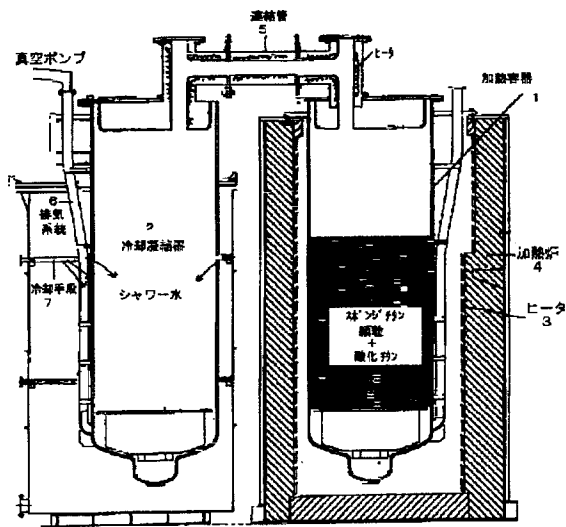
【図3】従来の酸化チタンを添加してスポンジチタンの溶解を行う電子ビーム溶解装置の概略斜視図である。

【符号の説明】

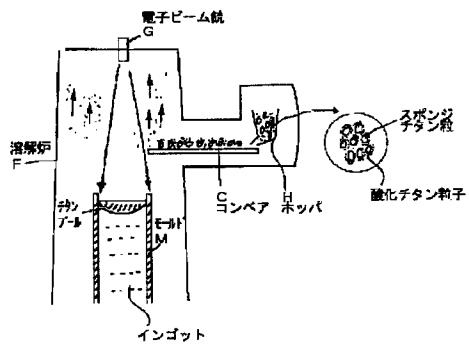
- 1 加熱容器
- 2 冷却凝縮器
- 3 ヒータ
- 4 加熱炉
- 5 連結管
- 6 排気系統
- 7 冷却手段
- 10 真空分離装置
- 11 冷却ジャケット
- 12 吸引口
- 13 冷却器
- 14 受け器
- 15 接続管



【図1】



【図3】



【図2】

